

46
66
This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035998
(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.CI.

C11D 17/06
C11D 3/60
//(C11D 3/60
C11D 3:10
C11D 3:08)

(21)Application number : 09-192919

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 17.07.1997

(72)Inventor : TAKANA SHIYUUJI
KATSUTA HIROAKI
TANIMOTO HITOSHI

(54) GRANULAR DETERGENT WITH HIGH BULK DENSITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a granular detergent which leaves neither residue of paste nor residue of particles and has excellent dispensability and solubility of particles when employed in washing in cool water.

SOLUTION: This detergent contains 3-50% of a surface active agent, has a bulk density of 0.5-1.2 g/cm³ and satisfies either of the following three conditions; (1) the weight median diameter is 300-700 μ m, the weight frequency of the particles having a diameter of 125 μ m is 13% or less, the weight frequency of the particles having a diameter of 1410 μ m is 8% or less and the slope of the approximation line obtained by the least square method is 1.8 or more; (2) the weight median diameter is 200 μ m or more and less than 300 μ m, the weight frequency of the particles having a diameter of 125 μ m is 24% or less, the weight frequency of the particles having a diameter of 1410 μ m is 0% and the slope of the approximation line obtained by the least square method is 2.1 or more; and (3) the weight median diameter is more than 700 μ m and not more than 800 μ m, the weight frequency of the particles having a diameter of 125 μ m is 2 % or less, the weight frequency of the particles having a diameter of 1410 μ m is 10 % or less and the slope of the approximation line obtained by the least square method is 2.1 or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11035998 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 02 . 99**

(51) Int. Cl

C11D 17/06

C11D 3/60

//(C11D 3/60 , C11D 3:10 , C11D 3:08)

(21) Application number: **09192919**

(71) Applicant: **KAO CORP**

(22) Date of filing: **17 . 07 . 97**

(72) Inventor: **TAKANA SHIYUJI
KATSUTA HIROAKI
TANIMOTO HITOSHI**

(54) **GRANULAR DETERGENT WITH HIGH BULK DENSITY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a granular detergent which leaves neither residue of paste nor residue of particles and has excellent dispensability and solubility of particles when employed in washing in cool water.

SOLUTION: This detergent contains 3-50% of a surface active agent, has a bulk density of 0.5-1.2 g/cm³ and satisfies either of the following three conditions; (1) the weight median diameter is 300-700 μm, the weight frequency of the particles having a diameter of ≤125 μm is 13% or less, the weight frequency of the particles having a diameter of ≥1410 μm is 8% or less and the

slope of the approximation line obtained by the least square method is 1.8 or more; (2) the weight median diameter is 200 μm or more and less than 300 μm, the weight frequency of the particles having a diameter of ≤125 μm is 24% or less, the weight frequency of the particles having a diameter of ≥1410 μm is 0% and the slope of the approximation line obtained by the least square method is 2.1 or more; and (3) the weight median diameter is more than 700 μm and not more than 800 μm, the weight frequency of the particles having a diameter of ≤125 μm is 2 % or less, the weight frequency of the particles having a diameter of ≥1410 μm is 10 % or less and the slope of the approximation line obtained by the least square method is 2.1 or more.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-35998

(43)公開日 平成11年(1999)2月9日

(51)Int.Cl.⁶

C 11 D 17/06

3/60

// (C 11 D 3/60

3:10

3:08)

識別記号

F I

C 11 D 17/06

3/60

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 18 頁)

(21)出願番号

特願平9-192919

(22)出願日

平成9年(1997)7月17日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 高名 周治

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 割田 浩章

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 谷本 均

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 高密度粒状洗剤

(57)【要約】

【課題】冷水で洗濯した際にペーストの残留及び粒子の
残留が生じず分散性及び粒子の溶解性に優れた粒状洗剤
を提供すること。

【解決手段】界面活性剤3～50%を含み、嵩密度が
0.5～1.2 g/cm³で、①重量50%径が300
～700 μm、粒径125 μm未満の粒子の重量頻度が
13%以下、粒径1410 μm以上の粒子の重量頻度が
8%以下、最小2乗近似直線の傾きが1.8以上、②重
量50%径が200 μm以上300 μm未満、粒径12
5 μm未満の粒子の重量頻度が24%以下、粒径141
0 μm以上の粒子の重量頻度が0%、最小2乗近似直線
の傾きが2.1以上、又は③重量50%径が700 μm
を越え800 μm以下、粒径125 μm未満の粒子の重
量頻度が2%以下、粒径1410 μm以上の粒子の重
量頻度が10%以下、最小2乗近似直線の傾きが2.1以
上の高密度粒状洗剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面活性剤3～50重量%を含有し、嵩密度が0.5～1.2 g/cm³である高密度粒状洗剤であって、目開きが2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μmまたは125μmである9段の篩と受け皿を用いて測定した重量50%径、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度および粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度、ならびに目開きが710μm、500μm、355μmまたは250μmである篩の目開きをXとし、また各篩上の積算篩上重量%をYとし、10g Xに対して $10g \cdot 10g (100/Y)$ をプロットした時の最小2乗近似直線の傾きZとの関係が以下の条件：

(A) 重量50%径が300μm以上でかつ700μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が13%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が8%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが1.8以上であること、(B) 重量50%径が200μm以上でかつ300μm未満の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が24%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が0%であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上であること、または(C) 重量50%径が700μmを越え、かつ800μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が2%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が10%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上であることを満足することを特徴とする高密度粒状洗剤。

【請求項2】 (D) 重量50%径が300μm以上でかつ700μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が10%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が4%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上である請求項1記載の高密度粒状洗剤。

【請求項3】 (E) 重量50%径が300μm以上でかつ700μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が8%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が2%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.4以上である請求項1記載の高密度粒状洗剤。

【請求項4】 炭酸ナトリウム1～50重量%を含有してなる請求項1～3いずれか記載の高密度粒状洗剤。

【請求項5】 結晶性シリケート1～50重量%を含有してなる請求項1～4いずれか記載の高密度粒状洗剤。

【請求項6】 界面活性剤5～45重量%を含有してなる請求項1～5いずれか記載の高密度粒状洗剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高密度粒状洗剤に

関する。さらに詳しくは、衣料用洗剤として好適に使用しうる高密度粒状洗剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 昨今、衣料用粒状洗剤は、圧密化された粒子で構成されたコンパクト洗剤が主流となっている。衣料用粒状洗剤のコンパクト化は、造粒、圧縮、粉碎等の操作によって粒子の密度を高めることにより行なわれ、また配合組成は、界面活性剤およびカルシウム捕捉剤の比率を高め、水溶性無機塩の比率を減じたことにより改善されている。

【0003】 衣料用粒状洗剤のコンパクト化は、輸送の軽減や使用の簡便性に大きなメリットをもたらした反面、洗剤粒子の圧密化により従来の粉末洗剤と比べて溶解性に対する懸念が高まっただけでなく、洗剤粒子中の界面活性剤の比率が高まつたことにより、分散性の問題に対して神経質にならざるをえない。特に、組成や製造方法によっては、冬期の冷水での洗濯時において、洗濯時間内に溶けきらなかった未溶解粒子が衣料に残留する不都合や、機械力がかからない注水時に凝集した洗剤集合体が分散しきれずにペースト状になって衣料に残留する不都合が発生する場合がある。

【0004】 現在までに、コンパクト洗剤の分散性および溶解性を改善するための洗剤組成物の検討が数多くなされている。例えば、特開昭58-132093号公報には、緊密に混合された陰イオン界面活性剤および陰イオン重合体を含有する粒状洗剤組成物が開示されている。これは、非石鹼陰イオン界面活性剤に予め特定の水溶性陰イオン重合体を緊密に混合した物を調製することにより、水と陰イオン界面活性剤との高粘稠「ガム(gum)」相の形成を排除または遅延させ、粒状洗剤の分散性および溶解性を改善しようとするものである。また、特開昭62-167398号公報には、高密度粒状洗剤中の水溶性かつ結晶性の無機塩類の含有量を制限した高密度粒状洗剤組成物が開示されている。これは、低温の水中において界面活性剤のペースト層を硬くする水溶性無機塩の水和結晶の形成を低減させ、粒状洗剤の分散性および溶解性を改善しようとするものである。同様の検討として、特開昭62-167399号公報には、水溶性かつ結晶性の無機塩類の含有量が制限された高密度粒状洗剤に対して、水溶性かつ結晶性のアルカリ性無機塩類を乾式配合した高密度粒状洗剤組成物が開示されている。また、特開平6-2000号公報には、水不溶分の原因となるケイ酸ナトリウムの含有量を低減した特定の系において、粒度を平均粒径300～500μmに安定化させる製造方法が開示されている。これは、組成および平均粒径をコントロールすることによって低温分散性を改善しようとするものである。

【0005】 これらの技術によってコンパクト洗剤の分散性および溶解性のレベルは向上するが、その反面、これらの技術には、特定の添加剤を配合するために洗剤の

コストが高くなったり、原料の配合比率が狭い範囲に限定されるなどの配合組成の自由度が小さくなるという欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、特に冷水を用いて洗濯した場合に生じるペーストの残留および粒子の残留を生じず、分散性および粒子の溶解性に優れた高密度粒状洗剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、衣料用粒状高密度洗剤の分散性および溶解性を向上させるために、洗剤組成とは別の手段として、洗剤の粉末特性に着目して鋭意検討を重ねたところ、洗剤粒度と分散性および溶解性とが密接に関係することが究明された。その結果、重量50%径と粒子径125μm未満の重量頻度および粒子径1410μm以下の重量頻度ならびに特定の粒子の粒子径の重量頻度の構成を特定の範囲に制限した場合には、分散性および溶解性の双方を向上させることができることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、(1) 界面活性剤3～50重量%を含有し、嵩密度が0.5～1.2g/cm³である高密度粒状洗剤であって、目開きが2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μmまたは125μmである9段の篩と受け皿を用いて測定した重量50%径、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度および粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度、ならびに目開きが710μm、500μm、355μmまたは250μmである篩の目開きをXとし、また各篩上の積算篩上重量%をYとし、10gXに対して10g・10g(100/Y)をプロットした時の最小2乗近似直線の傾きZとの関係が以下の条件：

(A) 重量50%径が300μm以上でかつ700μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が13%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が8%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが1.8以上であること、(B) 重量50%径が200μm以上でかつ300μm未満の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が24%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が0%であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上であること、または(C) 重量50%径が700μmを越え、かつ800μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が2%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が10%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上であることを満足することを特徴とする高密度粒状洗剤、(2) (D) 重量50%径が300μm以上でかつ700μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が10%以下

で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が4%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上である前記(1)記載の高密度粒状洗剤、(3) (E) 重量50%径が300μm以上でかつ700μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が8%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が2%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.4以上である前記(1)記載の高密度粒状洗剤、(4) 炭酸ナトリウム1～50重量%を含有してなる前記

(1)～(3)いずれか記載の高密度粒状洗剤、(5) 結晶性シリケート1～50重量%を含有してなる前記(1)～(4)いずれか記載の高密度粒状洗剤、ならびに(6) 界面活性剤5～45重量%を含有してなる前記(1)～(5)いずれか記載の高密度粒状洗剤に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の高密度粒状洗剤は、前記したように、界面活性剤3～50重量%を含有し、嵩密度が0.5～1.2g/cm³である高密度粒状洗剤であって、目開きが2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μmまたは125μmである9段の篩と受け皿を用いて測定した重量50%径、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度および粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度、ならびに目開きが710μm、500μm、355μmまたは250μmである篩の目開きをXとし、また各篩上の積算篩上重量%をYとし、10gXに対して10g・10g(100/Y)をプロットした時の最小2乗近似直線の傾きZとの関係が以下の条件：

(A) 重量50%径が300μm以上でかつ700μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が13%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が8%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが1.8以上であること、(B) 重量50%径が200μm以上でかつ300μm未満の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が24%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が0%であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上であること、または(C) 重量50%径が700μmを越え、かつ800μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が2%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が10%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上であることを満足していることにより、好適に低減された比表面積、好適に低減された粒子間接触点、好適に増加された空隙率および好適に増加された空隙径を洗剤集合体に付与し、冷水中における分散性を高めるとともに、良好な粒子溶解性を発現する。

【0010】本発明の高密度粒状洗剤に含まれる界面活性剤の量は、充分な洗浄力を得ることができるようにす

るために、3重量%以上、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは12重量%以上とされ、また所望の粉末物性を得ることができるようにするために、50重量%以下、好ましくは45重量%以下、さらに好ましくは40重量%以下とされる。

【0011】前記界面活性剤としては、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種があげられる。前記少なくとも1種とは、例えば、非イオン界面活性剤の中から複数選択する場合のごとく同一種類のみから選択してもよく、また陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の中からそれぞれ選択する場合のごとく各種のものを複数選択してもよいことを意味する。

【0012】前記陰イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩またはエステル、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤等が例示される。

【0013】前記非イオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグリコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミノオキサイド等が挙げられる。

【0014】これらのうち、洗浄力の点で、非イオン界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましく、特に炭素原子数10～18の直鎖または分岐鎖の1級または2級アルコールのエチレンオキサイド付加物であって、平均付加モル数5～30のポリオキシエチレンアルキルエーテルがより好ましく、炭素原子数12～14の直鎖または分岐鎖の1級または2級のアルコールのエチレンオキサイド付加物であって、平均付加モル数6～15のポリオキシエチレンアルキルエーテルが特に好ましい。

【0015】高密度粒状洗剤中にポリオキシエチレンアルキルエーテル型の界面活性剤を配合する場合、特に5～30重量%配合することが洗浄性能の点から好ましい。

* 【0016】本発明においては、非イオン界面活性剤とともに、陰イオン界面活性剤を3～40重量%、好ましくは5～30重量%併用することにより、好適な洗浄力が得られる。陰イオン界面活性剤として好ましいものは、アルキル鎖の平均炭素原子数が12～18の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル鎖の平均炭素原子数が14～18の α -スルホ脂肪酸塩またはそのメチルエステル塩、アルキル鎖の平均炭素原子数が12～18の α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニル鎖の平均炭素原子数が12～22であるアルキル硫酸塩またはアルケニル硫酸塩、エチレンオキサイドの平均付加モル数が1～4のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等である。これらの塩の対イオンとしてはアルカリ金属イオンが洗浄力を向上させる上で好適である。

【0017】前記界面活性剤に加えて、消泡効果を得るために炭素数12～18の脂肪酸塩、特にナトリウム塩1～10重量%を併用することが好ましい。

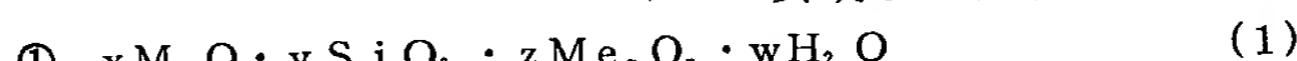
【0018】前記陽イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4アンモニウム塩等があげられる。

【0019】前記両性界面活性剤としては、例えば、カルボベタイン型、スルホベタイン型等の両性界面活性剤が例示される。

【0020】本発明においては、洗剤粒子に結晶性シリケートを配合することができる。本発明における結晶性シリケートは、0.1重量%分散液において11.0以上の最大pHを25℃において示す程度の、優れたアルカリ能を示す。この点より本発明において結晶性シリケートはゼオライト等のアルミニノケイ酸塩と容易に区別される。また結晶性シリケートは、アルカリ緩衝効果についても、特に優れており、炭酸ソーダや炭酸カリウムと比較してもアルカリ緩衝効果が優れるものである。

【0021】本発明に用いられる結晶性シリケートとしては、アルカリ金属ケイ酸塩の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （ただし、Mはアルカリ金属原子を表す。）が、モル比で0.5～2.6であるものが好ましく用いられる。また、より好適な $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ のモル比は1.5～2.2である。イオン交換能や耐吸湿性の観点から、上記モル比は0.5以上が好ましく、アルカリ能の観点からモル比は2.6以下が好ましい。前記結晶性アルカリ金属ケイ酸塩のS/N比が2.6以下であると、顕著に少ない使用量で優れた洗浄力を得ることができる洗剤を得ることができる。

【0022】本発明に用いられる結晶性シリケートのうち、好ましくは次の組成を有するものが例示される。



(式中、Mは周期律表のIa族元素を表し、MeはIIa、IIb、IIIa、IVaおよびVIII族元素から選ばれた1種以上を表し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = \text{※}50$)

※0.01～0.9、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ 、 $w = 0 \sim 20$ である。)

② $M_2O \cdot x' SiO_2 \cdot y' H_2O$

(式中、Mはアルカリ金属原子を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ である。)

まず、前記①の組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩について説明する。

【0023】一般式(1)において、Mは周期律表のIa族元素から選ばれ、Ia族元素としてはNa、K等があげられる。これらは単独でまたは2種以上の組合せで用いてもよく、例えば Na_2O と K_2O とが混合して M_2O 成分を構成していくてもよい。

【0024】Meは、周期律表のIIa, IIb, IIIa, IVaおよびVIII族元素から選ばれ、例えばMg、Ca、Zn、Y、Ti、Zr、Fe等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、資源および安全上の点から、好ましくはMgおよびCaである。また、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いてもよく、例えば MgO 、 CaO などを混合して Me_2O 成分を構成していくてもよい。

【0025】また、前記結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、水和物であってもよい。

【0026】また、一般式(1)において、 y/x は、好ましくは $0.5 \sim 2.6$ であり、さらに好ましくは $1.5 \sim 2.2$ である。耐水溶性の観点から、 y/x は 0.5 以上であることが好ましい。耐水溶性が不十分である場合、ケーキ性、溶解性等の洗剤組成物の粉末物性に著しく悪影響を及ぼす傾向がある。アルカリ剤およびイオン交換体として充分に機能する観点から、 y/x は、 2.6 以下であることが好ましい。

【0027】 z/x は、 $0.01 \sim 0.9$ であり、好ましくは $0.02 \sim 0.9$ であり、特に好ましくは $0.02 \sim 0.5$ である。耐水溶性の観点から z/x は、 0.01 以上であることが好ましく、イオン交換体として充分に機能する観点から 1.0 以下であることが好ましい。

【0028】 x 、 y および z は、前記 y/x および z/x に示されるような関係であれば、特に限定がない。なお、前記のように、 xM_2O が例えば $x'Na_2O \cdot x''K_2O$ となる場合には、 x は $x' + x''$ となる。このような関係は、 zMe_2O 成分が2種以上のものからなる場合における z においても同様である。また、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には 0.5 、 1.0 、 1.5 および 2.0 の中から選ばれる。

【0029】①の組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、 M_2O 、 SiO_2 および Me_2O の3成分による。したがって、本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩を製造するには、各成分にすることができるものがその原料として必要になるが、本発明においては特に限定されることなく公知の化合物が適宜用いられる。例えば、 M_2O 成分、 Me_2O 成分としては、各々の当

(2)

該元素の単独または複合の酸化物、水酸化物、塩類、当該元素含有鉱物が用いられる。具体的には、例えば、 M_2O 成分の原料としては、 $NaOH$ 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 等が挙げられ、 Me_2O 成分の原料としては、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 MgO 、 ZrO_2 、ドロマイト等が挙げられる。 SiO_2 成分としてはケイ石、カオリソ、タルク、溶融シリカ、ケイ酸ソーダ等が用いられる。

【0030】①の組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の調製方法としては、目的とする結晶性アルカリ金属ケイ酸塩の x 、 y 、 z の値となるように所定の量比で前記原料成分を混合し、好ましくは $300 \sim 1500^\circ C$ 、さらに好ましくは $500 \sim 1000^\circ C$ 、特に好ましくは $600 \sim 900^\circ C$ の範囲で焼成して結晶化させる方法が例示される。この場合、加熱温度が $300^\circ C$ 以上であることが結晶化を十分に完了させ、耐水溶性を良好に維持する点から好ましい。また、加熱温度が $1500^\circ C$ 以下であることがイオン交換能を良好に維持する点から好ましい。加熱時間は好ましくは $0.1 \sim 24$ 時間である。焼成は、電気炉、ガス炉等の加熱炉で行なうことができる。

【0031】次に、前記②の組成の結晶性アルカリ金属ケイ酸塩について説明する。

【0032】この結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、前記一般式(2)で表されるものである。一般式(2)において、 $x' + y' = 0$ を満足することが好ましい。陽イオン交換能は、 $100 CaCO_3 mg/g$ 以上、好ましくは $200 \sim 400 CaCO_3 mg/g$ である。

【0033】前記結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、特開昭60-227895号公報にその製法が記載されており、一般的には無定形のガラス状ケイ酸ソーダを $200 \sim 1000^\circ C$ で焼成して結晶性とすることによって得られる。合成方法の詳細は、例えばPhys. Chem. Glasses, 7, 127-138(1966)、Z. Kristallogr., 129, 396-404(1969)等に記載されている。この結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、例えばヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」($\delta-Na_2Si_2O_5$)として、粉末状、顆粒状のものを入手することができる。また、特開平7-187655号公報にはナトリウムだけでなくカリウムを特定量含有させた結晶性アルカリ金属ケイ酸塩が開示されている。

【0034】本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩は、イオン交換容量として好ましくは少なくとも $100 CaCO_3 mg/g$ 以上、さらに好ましくは $200 \sim 600 CaCO_3 mg/g$ を有するものであり、また、 $25^\circ C$ で30分間攪拌した場合における Si 溶出量が SiO_2 換算で通常 $110 mg/g$ よりも少ないものが好ましく、 $100 mg/g$ 以下のものがより好ましい。

【0035】本発明における結晶性アルカリ金属ケイ酸塩以外の金属イオン封鎖剤としては、Caイオン捕捉能が200CaCO₃mg/g以上のものが使用され、より好ましくは300CaCO₃mg/g以上のものが用いられる。本発明では、カルボン酸系ポリマーとゼオライト等のアルミニノケイ酸塩が好適である。

【0036】イオン捕捉能を有する重合体の具体例としては、一般式(3)：

【0037】

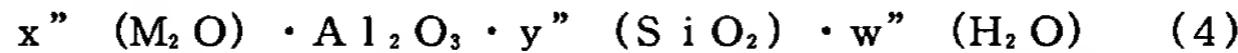
【化1】



【0038】(式中、X₁はメチル基、水素原子又はCOOX₃基を示し、X₂はメチル基、水素原子または水酸基を示し、X₃は水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは2-ヒドロキシエチルアンモニウムイオンを示す)で表される繰り返し単位を有する重合体があげられる。

【0039】一般式(3)において、アルカリ金属イオンとしては、Na、K、Liイオン等があげられ、アルカリ土類金属イオンとしては、Ca、Mgイオン等があげられる。

【0040】前記重合体は、例えばアクリル酸、(無水)マレイン酸、メタクリル酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸またはその塩等の重合、それらと他のモノマーとの重合によって得ることができる。このとき、重合に用いられる他のモノマーとし³⁰



(式中、Mはナトリウム原子、カリウム原子等のアルカリ金属原子、x''、y''、w''は各成分のモル数を表し、一般的には0.7 ≤ x'' ≤ 1.5、0.8 ≤ y'' ≤ 6、w''は0~20である)で表わされるイオン交換容量が200CaCO₃mg/g以上のアルミニノケイ酸塩を含有するものが好ましい。

【0046】前記アルミニノケイ酸塩としては、結晶性のものと非晶質のものとがあるが、結晶性のものとしては、特に一般式：



(式中、yは1.8~3.0の数を表し、wは1~6の数を表す。)で表されるものが好ましい。

【0047】結晶性アルミニノケイ酸塩(ゼオライト)としては、A型、X型、P型ゼオライトに代表される平均一次粒子径0.1~10μmの合成ゼオライトを好適に用いることができる。ゼオライトは、粉末、ゼオライトスラリーまたはスラリーを乾燥させて得られるゼオライト凝集乾燥粒子として用いてよい。また前記形態を有するゼオライトを組み合わせて用いてよい。

*では、例えば、アコニット酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、ビニルホスホン酸、スルホン化マレイン酸、ジイソブチレン、ステレン、メチルビニルエーテル、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソブレン、酢酸ビニル(重合後に加水分解させた場合にはビニルアルコール)、アクリル酸エステル等が挙げられる。なお、重合方法には特に限定がなく、公知の方法を用いることができる。

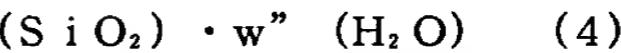
【0041】また、本発明においては、特開昭54-52196号公報に記載のポリグリオキシル酸等のポリアセタールカルボン酸重合体を用いることもできる。

【0042】本発明において、前記重合体の重量平均分子量は、好ましくは800~100万であり、さらに好ましくは5000~20万である。

【0043】また、重合させる場合の一般式(3)の繰り返し単位を与えるモノマーと他のモノマーとの比率も特に限定がないが、好ましくは一般式(3)の繰り返し単位を与えるモノマー/他の共重合モノマー(モル比)が1/100~90/10である。

【0044】本発明の高密度粒状洗剤において、前記結晶性シリケートの含有量は、結晶性シリケートが有する高いアルカリ能、イオン交換能によって発現される優れた洗浄性能を得ることおよび保存時の水不溶分等の発生を抑制する等の保存安定性の観点から、好ましくは1~50重量%、より好ましくは2~30重量%、さらに好ましくは5~15重量%である。

【0045】また、本発明においては、金属イオン封鎖剤として、Caイオン捕捉能が200CaCO₃mg/g以上のカルボキシレート重合体および一般式(4)：



【0048】前記結晶性アルミニノケイ酸塩は、常法により製造することができる。例えば、引用によりその開示が本明細書に取り込まれる、特開昭50-12381号公報および特開昭51-12805号公報に記載の方法を用いることができる。

【0049】一方、前記結晶性アルミニノケイ酸塩と同様の一般式で示される、非晶質アルミニノケイ酸塩は、常法により製造することができる。例えば、SiO₂とM₂O(Mはアルカリ金属原子を意味する)のモル比がSiO₂/M₂O=1.0~4.0であり、H₂OとM₂Oのモル比がH₂O/M₂O=1.2~2.0であるケイ酸アルカリ金属塩水溶液を用いて、これにM₂OとAl₂O₃のモル比がM₂O/Al₂O₃=1.0~2.0であり、H₂OとM₂Oのモル比がH₂O/M₂O=6.0~50.0である低アルカリアルミニ酸アルカリ金属塩水溶液を15~60℃、好ましくは30~50℃の温度で強攪拌下に添加する。

【0050】次に、生成した白色沈澱物スラリーを好ましくは70~100℃、さらに好ましくは90~100

℃の温度で、好ましくは10分間以上10時間以下、さらに好ましくは5時間以下加熱処理し、その後濾過、洗浄、乾燥することにより有利に得ることができる。このときの添加方法は、低アルカリアルミニ酸アルカリ金属塩水溶液にケイ酸アルカリ金属塩水溶液を添加する方法であってもよい。

【0051】この方法により、イオン交換能100CaCO₃mg/g以上、吸油能80ml/100g以上の非晶質アルミニケイ酸塩吸油担体を容易に得ることができる（特開昭62-191417号公報、特開昭62-191419号公報参照）。

【0052】その他の金属イオン封鎖剤としては、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペント（メチレンホスホン酸）、それらの塩、2-ホスホノブタン-1、2-ジカルボン酸の塩等のホスホノカルボン酸の塩、アスパラギン酸塩、グルタミン酸塩等のアミノ酸の塩、ニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩等のアミノポリ酢酸塩などがあげられる。

【0053】クエン酸塩、コハク酸塩等の有機酸塩、カルボキシルメチルセルロース等のその他再汚染防止剤、JIS 1、2もしくは3号珪酸ナトリウム等のアルカリ金属珪酸塩等のアルカリ剤、硫酸ナトリウム等の增量剤、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルピロリドン（PVP）およびポリビニルアルコール（PVA）等の分散剤もしくは色移り防止剤（PVP）、過炭酸ナトリウム等の漂白剤、特開平6-316700号公報記載およびテトラアセチルエチレンジアミン（TAE-D）等の漂白活性化剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ、リパーゼ等の酵素、ホウ素化合物、亜硫酸ナトリウム等の酵素安定剤、ビフェニル型、スチルベン型の蛍光染料、シリコーン/シリカ系等の消泡剤、酸化防止剤、青味付剤ならびに香料等の公知の成分を公知の配合量で配合することができる。前記成分として、具体的には特開平8-218093号公報に記載されているものを使用することができる。

【0054】また、本発明においては、前記漂白剤を必要に応じて洗剤に漂白性能を付与し、しみ、汚れに対する洗浄性能を強化する観点から、有効酸素量で5重量%以下で用いることができる。

【0055】さらに、本発明においては、炭酸ナトリウムをアルカリ性を付与して良好な洗浄性能を得ることおよび冷水中で溶解した洗剤粒子間に形成される炭酸ナトリウムの水和結晶の量を適度に抑制する観点から、含有量が1~50重量%となるように調整して用いることが好ましい。

【0056】次に、本発明の高密度粒状洗剤の物性について説明する。

【0057】本発明の高密度粒状洗剤の嵩密度は、J I

S K 3 3 6 2 によって測定される。前記嵩密度は、洗剤の使用量の低減を図り、また振出した時に粉立ちが発生しないようにするために、0.5g/cm³以上とされ、また粒子間に適度の空隙を確保することおよび粒子間接触点数の増加を抑制することで分散性を低下させないこと等の点から、1.2g/cm³以下とされる。

【0058】本発明の高密度粒状洗剤においては、目開きが2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μmまたは125μmである9段の篩と受け皿を用いて測定した重量50%径、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度および粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度、ならびに目開きが710μm、500μm、355μmまたは250μmである篩の目開きをXとし、また各篩上の積算篩上重量%をYとし、10gXに対して10g・10g(100/Y)をプロットした時の最小2乗近似直線の傾きZとの関係が以下の条件：

(A) 重量50%径が300μm以上かつ700μm未満の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が13%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が8%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが1.8以上であること、(B) 重量50%径が200μm以上かつ300μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が24%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が0%であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上であること、または(C) 重量50%径が700μmを越え、かつ800μm以下の範囲内にあり、粒子径125μm未満の粒子の重量頻度が2%以下で、粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度が10%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上であることを満足する点に、1つの大きな特徴がある。

【0059】前記重量50%径(e)は、目開きが2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μmまたは125μmである9段の篩と受け皿を用い、受け皿、125μm、180μm、250μm、355μm、500μm、710μm、1000μm、1410μm、2000μmの順番に受け皿および各篩上に重量頻度を積算していくと、積算の重量頻度が50%以上となる最初の篩の目開きをaμmとし、またaμmよりも一段大きい篩の目開きをbμmとした時、受け皿からaμmの篩までの重量頻度の積算をc%、またaμmの篩上の重量頻度をd%とした場合、式：e(重量50%径) = 10

$$(50 - (c - d / (\log b - \log a) \times \log b)) / (d / (\log b - \log a))$$

にしたがって求めることができる。

【0060】また、前記粒子径125μm未満の粒子の重量頻度および粒子径1410μm以上の粒子の重量頻度は、受け皿上の重量頻度(125μm未満の粒子の重

量頻度) および $1400 \mu\text{m}$ 以上の篩上の重量頻度を合計し、 $1400 \mu\text{m}$ 以上の粒子の重量頻度とすることにより、求めることができる。

【0061】また、各篩上の積算篩上重量%Yは、それぞれの篩の径以上の篩上の粒子の重量頻度を合計することにより、求めることができる。

【0062】前記最小2乗近似直線の傾きZは、JIS Z 8901に準じて求めることができる。

【0063】本発明においては、前記(A)～(C)のいずれかの条件が満足されているので、分散性および溶解性に優れた高密度粒状洗剤が得られる。

【0064】なお、本発明においては、前記(A)の条件は、より優れた分散性および溶解性を付与する観点から、(D) 重量50%径が $300 \mu\text{m}$ 以上でかつ $700 \mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、粒子径 $125 \mu\text{m}$ 未満の粒子の重量頻度が10%以下で、粒子径 $1410 \mu\text{m}$ 以上の粒子の重量頻度が4%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.1以上であることを満足することが好ましく、さらに(E) 重量50%径が $300 \mu\text{m}$ 以上でかつ $700 \mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、粒子径 $125 \mu\text{m}$ 未満の粒子の重量頻度が8%以下で、粒子径 $1410 \mu\text{m}$ 以上の粒子の重量頻度が2%以下であり、最小2乗近似直線の傾きZが2.4以上であることを満足することが特に好ましい。

【0065】なお、本発明の高密度粒状洗剤を製造する方法には、特に限定がなく、例えば、縦型ミキサーや横型ミキサーなどによる攪拌転動造粒操作、押し出し機によって圧縮した組成物を粉碎機で解碎する操作等によって圧密粒子を製造する際の操作条件を所望の粒度が得られるように最適化する方法および前記の操作で製造した圧密粒子に風力や篩で分級する操作を行なう方法等があげられる。その他、本発明においては、所望の粒度に近似する粒度を有する粉体原料や噴霧乾燥物の中間原料を使用して圧密粒子を製造する方法も、有効な方法の1つである。

【0066】また、本発明の所望の粒度に設計された優れた分散性を有する高密度粒状洗剤は、洗剤投入ケースから洗剤を注水によって洗濯槽に流入させる機構を有するドラム式洗濯機用洗剤としての使用にも適している。

【0067】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0068】製造例

① 粒状洗剤用成分の配合

実施例および比較例に用いられる粒状洗剤用成分(単位:重量%)を表1に示す。

【0069】なお、表1に記載の粒状洗剤用成分は、以下のことを示す。

1 LAS-Na:炭素数10～14の直鎖アルキルベ

ンゼンスルホン酸ナトリウム

2 LAS-K:炭素数10～14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸カリウム

3 AOS-Na:炭素数14～18の α -オレフィンスルホン酸ナトリウム

4 AOS-K:炭素数14～18の α -オレフィンスルホン酸カリウム

5 AS-Na:炭素数12～18のアルキル硫酸エステル塩

10 6 POE:ポリオキシエチレンアルキルエーテル(エチレンオキサイド平均付加モル数:9)

7 石鹼:牛脂(炭素数14～18)脂肪酸ナトリウム

8 PEG:ポリエチレングリコール(平均分子量10000)

9 1号シリケート:1号珪酸ナトリウム(東曹産業(株)製、固形分44重量%)

10 11 結晶性シリケート:SKS-6(ヘキスト社製、結晶性珪酸塩、平均粒子径 $120 \mu\text{m}$ 、粒子径 $125 \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有率:45重量%)をハンマーミルで粉碎したもの(平均粒子径 $30 \mu\text{m}$ 、粒子径 $125 \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有率:5重量%)

11 結晶性アルミノシリケート:4A型ゼオライト、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ (ゼオビルダー社製)

12 結晶質アルミノシリケート:イオン交換水に炭酸ナトリウムを溶解させ、66重量%濃度の水溶液を用意した。この水溶液 132 g とアルミン酸ソーダ水溶液(濃度:50重量%) 38.28 g を容量 1000 mL の邪魔板付き反応槽に入れた。得られた混合溶液に、強攪拌下、2倍の水で希釈した3号水ガラス 201.4 g を 40°C で20分間かけて滴下しつつ反応させた。この際、 CO_2 ガスを吹き込むことによって反応系のpHをコントロールし($\text{pH}=10.5$)、反応速度を最適化した。続いて、反応系を 50°C まで加熱し、同温度で30分間攪拌した。その後、反応系に CO_2 ガスを吹き込み、過剰のアルカリを中和した($\text{pH}:9.0$)。得られた中和スラリーを、濾紙(東洋濾紙(株)製、No.5C)を用いて減圧下で濾過した。濾過ケーキを 100 倍の水で洗浄し、濾過乾燥(105°C 、300torr、10時間)し、残部はそのまま(洗浄せずに)同条件で乾燥した。さらに、解碎を行ない、非晶質アルミノシリケートを得た。なお、アルミン酸ソーダ水溶液は、 1000 mL 容量の4つロプラスコに A1(OH)_2 43 g と48重量% NaOH 水溶液 298.7 g を入れて混合し、攪拌下で 110°C まで加熱し、30分間溶解して調製した。

13 AA/MAコポリマー:Sokalan CP5(BASF社アクチングシェルシャフト製、アクリル酸およびマレイン酸をモノマーとした共重合体、平均分子量70000)

14 ポリアクリル酸Na:アクリル酸ナトリウムの重合

体、平均分子量10000

15 蛍光染料：チノパールCBS-X（チバガイギ社製）とホワイテックスSA（住友化学工業（株）製）を1/1の重量比で配合した。

16 酵素：セルラーゼ（花王（株）製、KAC 50 0) 0.5重量%、プロテアーゼ（ノボノルディクス社*

*製、サビナーゼ 12.0T-W) 0.5重量%およびリパーゼ（ノボノルディクス社製、リポラーゼ100T) 0.4重量%含有

【0070】

【表1】

組成ナンバー	①	②	③	④	⑤	⑥
LAS-Na ¹	20	25	15		25	
LAS-K ²				15		
AOS-Na ³			10			
AOS-K ⁴				10		
AS-Na ⁵	10	5			5	
POE ⁶	4	5	5	6	4	18
石鹼 ⁷	3	3	4	4	3	3
PEG ⁸	2	2	2	2	2	2
1号シリケート ⁹	10	10	5	5	10	
結晶性シリケート ¹⁰						25
結晶性アルミノシリケート ¹¹	25	25	25	25	15	20
非晶質アルミノシリケート ¹²						10
炭酸ナトリウム	10	12	7	2	15	10
炭酸カリウム	3		6	11		
硫酸ナトリウム	3	3	5	5	4	3
亜硫酸ナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
AA/MAコポリマー ¹³	3	3	2	2		
ポリアクリル酸Na ¹⁴					5	5
蛍光染料 ¹⁵	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
酵素 ¹⁶	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
過炭酸ナトリウム			7.0	7.0	5.0	
水分	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	2.0
合計	100	100	100	100	100	100

【0071】② 粒状洗剤の調製

A. [表1に記載の組成ナンバー①～⑥の配合組成のベースサンプルの調製]

表1に記載の組成ナンバー①～⑥の配合組成の各原料のうち、POEの配合量の50重量%、①～④に関しては結晶性アルミノシリケート配合量の50重量%、⑤に関しては結晶性アルミノシリケート配合量の80重量%、酵素および過炭酸ナトリウムの全配合量を除く成分を含む含水率48%のスラリーを調製し、向流式噴霧乾燥装置にて乾燥し、嵩密度0.25～0.32g/cm³の噴霧乾燥生地を得た。

【0072】次に、これらの噴霧乾燥生地をハイスピードミキサー（深江工業（株）製、攪拌転動造粒機、ジャケットを具備する）に投入し、①～④に関しては結晶性アルミノシリケート配合量の20重量%、⑤に関しては結晶性アルミノシリケート配合量の35重量%を加え、70℃に加温した配合量の残りの50重量%のPOEをスプレーで添加して造粒を行ない、さらに造粒終了60秒前に①～④に関しては結晶性アルミノシリケート配合量の20重量%、⑤に関しては結晶性アルミノシリケート配合量の30重量%を加えて表面処理することによって造粒物を得た。

【0073】なお、造粒操作中、ジャケットには40℃の温水を流した。さらに得られた造粒物を2000μmの目開きの篩で篩い分けし、2000μm以上の粗大粒子はフィッツミル（ホソカワミクロン（株）製、粉碎機）で2000μm以下に粉碎した後、篩を通過した造粒物と混合した。

【0074】この篩い分け終了品に残りの結晶性アルミノシリケートと酵素および過炭酸ナトリウムの全配合量を加えてVブレンダーで乾式混合することにより、嵩密度0.68～0.79g/cm³の粒状洗剤のベースサンプルを得た。

B. [表1に記載の組成ナンバー⑥の配合組成のベースサンプルの調製]

ポリアクリル酸Na、PEG、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、石鹼、蛍光染料の全配合量および結晶性アルミノシリケート配合量の50重量%、炭酸ナトリウム配合量の50重量%を含む含水率50%のスラリーを調製し、向流式噴霧乾燥装置で乾燥し、嵩密度0.47g/cm³の噴霧乾燥生地を得た。

【0075】得られた噴霧乾燥生地と非晶質アルミノシリケート、結晶性シリケートの全配合量および炭酸ナトリウム配合量の残りの50重量%をレディグミキサー

(松阪技研(株)製、攪拌転動造粒機、ジャケットを具備する)に投入し、攪拌を開始した。ジャケットには40℃の温水を流した。70℃に加温したPOEの全配合量をスプレーで添加して造粒を行なった。

【0076】さらに、造粒終了60秒前に結晶性アルミニシリケート配合量の20重量%を加えて表面処理することにより造粒物を得た。得られた造粒物を2000μmの目開きの篩で篩い分けし、粒子径2000μm以上の粗大粒子に結晶性アルミニシリケート配合量の20重量%を加えてパルベライザー(ホソカワミクロン(株)製、粉碎機)で粉碎した後に篩通過物と混合した。この篩い分け終了品に残りの結晶性アルミニシリケートと酵素の全配合量を加えてVブレンダーで乾式混合することにより、嵩密度0.81g/cm³の粒状洗剤のベースサンプルを得た。

【0077】実施例および比較例【粒状洗剤の製造】製造例で得られた組成ナンバー①～⑥のベースサンプルを用いて粒状洗剤を以下の方針に従って製造した。

【0078】組成ナンバー①～⑥のベースサンプルそれぞれについて、2000μm、1410μm、1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、180μm、125μmの9段の篩と受け皿を用いて分級操作を行なった。分級操作は、受け皿に目開きの小さな篩から目開きの大きな篩の順に積み重ね、最上部の2000μmの篩の上から100g/回のベースサンプルを入れ、蓋をしてロータップマシーン(HEIKO SEISAKUSHO製、タッピング: 156回/ * * 分、ローリング: 290回/分)に取り付け、10分間振動させた後、それぞれの篩および受け皿上に残留したサンプルを篩目ごとに回収する操作を行なった。

*分、ローリング: 290回/分)に取り付け、10分間振動させた後、それぞれの篩および受け皿上に残留したサンプルを篩目ごとに回収する操作を行なった。

【0079】この操作を繰すことによって1410～2000μm(1410μm on)、1000～1410μm(1000μm on)、710～1000μm(710μm on)、500～710μm(500μm on)、355～500μm(355μm on)、250～355μm(250μm on)、180～250μm(180μm on)、125～180μm(125μm pass)の各粒子径の分級サンプルを得た。

【0080】続いて、この操作によって得られた各分級サンプルを表2～6に示した粒度分布の重量頻度に従ってそれぞれのサンプルが200gとなるように秤量し、調合し、ロッキングミキサー(愛知電機(株)製)で2分間混合することによって種々の粒度分布を有するサンプルを調製した。

【0081】また、表2～6に示した粒度分布の重量頻度は、710μm、500μm、355μmおよび250μmのそれぞれの篩の目開きXの対数log Xに対して、log · log (100/Y)をプロットした時の最小2乗近似直線の傾きZを1.5～2.7および重量50%径を150～850μmの範囲で変動させたものである。

【0082】

【表2】

サンプルナンバー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
Z	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.49	1.50	1.50	1.51	1.51	1.50	1.50	1.51	1.50
重量50%径(μm)	155	199	250	298	348	399	450	500	550	601	652	700	750	800	850
1410μm on	0.00	0.00	0.02	0.09	0.37	1.02	2.14	3.75	5.81	7.50	9.98	13.70	16.30	19.10	22.04
1000μm on	0.00	0.02	0.41	1.39	3.15	5.94	9.32	10.34	12.47	14.00	16.20	16.93	18.00	19.20	19.50
710μm on	0.08	0.93	3.20	6.54	9.98	13.00	15.60	17.46	18.08	19.92	19.75	18.70	18.70	18.00	17.77
500μm on	1.39	5.49	10.45	14.49	16.80	18.54	17.70	18.50	18.70	18.00	16.70	16.50	15.50	13.80	14.03
355μm on	6.53	12.96	16.87	18.47	18.70	17.50	17.12	16.46	13.80	13.50	13.25	11.00	10.50	10.50	9.87
250μm on	14.50	18.54	19.05	18.05	16.50	15.04	13.52	11.25	11.50	9.75	8.49	8.82	7.80	7.35	5.50
180μm on	17.70	17.37	15.48	13.44	11.94	10.08	8.70	8.33	7.70	6.75	5.72	5.75	4.50	4.60	4.21
125μm on	23.81	17.67	13.79	10.53	8.81	7.48	6.40	5.61	4.70	4.78	4.23	3.70	4.60	3.83	3.42
125μm pass	35.99	27.02	20.73	17.00	13.75	11.40	9.50	8.30	7.24	5.80	5.68	4.90	4.10	3.62	3.66

【0083】

【表3】

サンプルナンバー	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
Z	1.81	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
重量50%径(μm)	151	200	250	299	350	399	450	500	549	600	649	700	749	800	850
1410μm on	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.11	0.40	1.00	2.50	4.00	6.30	8.77	11.84	14.60	17.97
1000μm on	0.00	0.01	0.02	0.24	1.00	2.70	5.33	7.42	10.99	14.23	16.20	18.38	20.20	21.02	22.05
710μm on	0.01	0.11	1.05	3.57	7.40	11.69	15.46	18.60	20.48	21.54	22.36	22.12	21.30	22.01	21.09
500μm on	0.01	2.70	7.88	13.79	18.85	21.25	22.59	23.00	21.80	21.40	20.09	18.33	18.30	17.12	16.06
355μm on	5.00	11.60	18.22	21.75	22.00	21.65	20.30	18.70	17.24	15.55	13.98	13.11	11.30	10.23	10.00
250μm on	15.00	21.29	22.83	21.60	19.39	17.10	14.80	13.08	11.56	9.80	9.23	8.62	7.50	6.70	5.06
180μm on	19.20	21.00	18.13	15.15	12.60	10.55	8.92	7.60	6.75	5.80	5.52	5.05	4.20	3.72	3.01
125μm on	22.28	18.50	13.82	10.80	8.74	6.90	5.60	5.05	4.18	3.65	3.12	2.65	2.54	2.30	2.45
125μm pass	38.50	24.79	18.05	13.10	10.00	8.05	6.60	5.55	4.50	4.03	3.20	2.97	2.82	2.30	2.31

【0084】

【表4】

サンプルナンバー	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)
Z	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.11
重量50%径(μm)	150	200	250	299	349	400	450	500	552	599	649	700	749	800	850
1410 μm on	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.06	0.22	0.73	1.55	3.00	4.90	7.36	10.33	13.50
1000 μm on	0.00	0.00	0.00	0.03	0.19	0.86	3.15	4.90	9.70	11.76	17.10	18.32	21.53	23.79	25.04
710 μm on	0.01	0.01	0.20	1.52	4.50	9.53	14.32	18.39	21.50	24.62	24.00	25.88	25.06	24.41	24.20
500 μm on	0.01	0.55	4.92	12.00	18.40	23.24	25.30	26.49	25.10	25.00	23.01	21.70	20.00	18.45	16.67
355 μm on	11.95	9.80	18.39	24.22	25.88	25.07	23.30	21.34	19.50	16.00	15.25	13.62	12.19	10.97	9.86
250 μm on	15.60	24.24	26.49	25.07	22.08	18.93	16.20	13.73	11.40	10.80	8.79	7.80	7.00	6.01	5.51
180 μm on	9.30	22.90	20.63	16.56	13.20	10.56	8.64	7.14	5.97	5.04	4.40	3.74	3.45	2.91	2.56
125 μm on	26.00	19.30	14.44	10.40	8.10	6.10	4.73	4.09	3.12	2.80	2.30	2.10	1.81	1.66	1.46
125 μm pass	37.13	23.20	14.93	10.20	7.65	5.70	4.30	3.70	2.98	2.43	2.15	1.94	1.60	1.47	1.20

【0085】

【表5】

サンプルナンバー	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)	(58)	(59)	(60)
Z	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.41	2.40	2.40
重量50%径(μm)	150	200	250	300	350	400	448	500	548	600	649	701	750	800	850
1410 μm on	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.12	0.46	1.17	2.42	4.27	6.68	9.70
1000 μm on	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.30	0.98	2.55	5.33	9.55	14.96	17.45	21.06	24.91	27.11
710 μm on	0.01	0.01	0.02	0.49	2.35	6.55	12.03	17.45	22.68	26.50	27.33	29.25	29.37	28.32	27.88
500 μm on	0.02	0.36	2.56	9.60	17.35	24.33	28.56	29.97	29.60	28.00	25.43	24.19	22.33	20.14	18.05
355 μm on	20.60	18.45	17.45	26.30	29.25	28.82	26.34	23.74	20.86	18.05	15.88	13.89	12.10	10.46	9.36
250 μm on	16.66	23.86	29.97	28.30	24.60	20.39	16.77	13.96	11.57	9.47	8.59	7.08	6.03	5.33	4.31
180 μm on	3.72	10.77	22.97	17.52	13.43	10.28	8.11	6.51	5.22	4.12	3.54	3.08	2.61	2.25	1.96
125 μm on	17.99	22.98	14.72	9.89	7.40	5.27	4.10	3.34	2.67	2.23	1.77	1.53	1.29	1.11	0.94
125 μm pass	41.00	23.57	12.31	7.90	5.60	4.06	3.11	2.46	1.95	1.62	1.33	1.11	0.94	0.80	0.69

【0086】

【表6】

サンプルナンバー	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)
Z	2.69	2.70	2.69	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.71
重量50%径(μm)	150	200	251	300	349	397	450	500	549	598	650	700	748	801	850
1410 μm on	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09	0.45	0.97	2.23	4.59	6.58
1000 μm on	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.24	1.11	3.46	6.70	10.72	15.26	19.98	24.11	28.75
710 μm on	0.01	0.01	0.01	0.10	0.93	3.80	9.44	15.65	22.40	27.88	31.61	32.74	32.78	32.95	30.96
500 μm on	0.01	0.01	0.20	7.67	15.34	24.60	31.39	33.25	33.00	31.22	28.78	26.30	24.30	21.13	18.67
355 μm on	30.25	29.99	27.15	27.00	32.39	32.20	28.82	25.96	22.25	18.89	16.02	14.23	11.87	10.01	8.79
250 μm on	15.54	16.02	23.00	31.90	26.96	21.62	17.09	13.92	11.13	9.10	7.48	6.30	5.31	4.32	3.80
180 μm on	1.04	5.78	14.44	18.52	13.51	10.08	7.51	5.82	4.41	3.52	2.84	2.41	2.09	1.71	1.45
125 μm on	6.30	27.75	16.87	8.50	6.66	4.77	3.29	2.67	2.08	1.60	1.29	1.12	0.89	0.73	0.63
125 μm pass	46.85	20.44	18.33	6.31	4.21	2.90	2.22	1.62	1.26	1.00	0.81	0.67	0.55	0.45	0.37

【0087】実験例1 [洗剤の分散性評価]

〔分散性評価1〕松下電器産業(株)製、全自動洗濯機「愛妻号 NA-F42Y1」のパルセータの6分割された扇状の窓の1つの外周に近い部分に洗剤サンプル2.5 gを集合状態で置き、洗剤集合体を崩さないように衣料1.5 kg (木綿肌着50重量%、ポリエチレン/綿混Yシャツ50重量%)を洗濯槽に投入し、洗剤に直接水が当らないように10L/m i nの流量で5°Cの水道水22Lを注水し、注水終了後に静置した。

【0088】注水開始から3分間後、弱水流(手洗いモード)で攪拌を開始し、3分間攪拌した後に排水し、衣料および洗濯槽に残留する洗剤の状態を下記の評価基準によって目視判定した。

【0089】なお、本評価で用いた弱い攪拌力は標準よ

りも極めて弱く、以下の評価基準の○および○は優れた分散性を有していることを示している。

【0090】また、以下の評価基準に記載の「凝集物」とは、洗剤粒子が凝集した直径3mm以上の塊をいう。

【0091】〔評価基準〕

○：洗剤粒子の凝集物がない。

○：洗剤粒子の凝集物が殆どない(直径3mm程度の塊が1~5個認められる)。

△：洗剤粒子の凝集物が少量残留している(直径6mm程度の塊が認められ、直径3~10mmの塊が10個以下認められる)。

×：洗剤粒子の凝集物が多量に残留している(直径6mmを越える塊が多数認められる)。

【0092】〔分散性評価2〕前記分散性評価1の注水

開始から攪拌開始までの時間を5分間に延長して、前記分散性評価1と同様の評価を行なった。

【0093】〔分散性評価3〕前記分散性評価2の注水開始から攪拌開始までの時間を7分間にさらに延長し、前記分散性評価2と同様の評価を行なった。

【0094】前記分散性評価においては、注水開始から静置の間に洗剤集合体は、物理的な機械力を殆ど受けない環境で水にさらされることによって水の浸透およびペースト化による凝集が経時に進行するため、前記分散性評価1、分散性評価2、分散性評価3の順に評価が過酷になっている。

【0095】本発明においては、前記分散性評価1において、その評価が◎および○以上のものが優れた分散性を有していることを示す。

【0096】なお、洗剤集合体の凝集力が弱いものほど、攪拌開始後の分散性が良好となる。

【0097】実験例2〔洗剤の溶解性評価〕

〔溶解性評価1〕松下電器産業(株)製、全自動洗濯機「愛妻号 NA-F42Y1」に衣料2kg(木綿肌着50重量%、ポリエステル/綿混Yシャツ50重量%)を投入した後、洗剤サンプル26.7gを散布投入し、中水位(40L)の設定で5℃の水道水を注水し、標準水流で12分間の洗濯を行なった。

【0098】洗濯行程終了後に排出される洗濯排水を500μm篩で濾過し、篩上に残留する洗剤量を下記評価基準に基づいて目視判定した。

【0099】本評価で用いた5℃の水温は、粒子の溶解性に不利な条件であり、評価結果の◎および○は、特に優れた粒子溶解性を有していることを示す。

【0100】なお、以下の評価基準に記載のカッコ内の数値は篩上の残留粒子の目視面積を示す。

*【0101】〔評価基準〕

◎：洗剤粒子の残留がない。

○：洗剤粒子の残留が殆どない(およそ4cm²未満の残留量)。

△：洗剤粒子が少量残留している(およそ4~16cm²の残留量)。

×：洗剤粒子が多量に残留している(およそ16cm²を越える残留量)。

【0102】〔溶解性評価2〕前記溶解性評価1の洗濯時間を9分間に短縮して、前記溶解性評価1と同様の評価を行なった。

【0103】〔溶解性評価3〕前記溶解性評価1の洗濯時間を6分間に短縮して、前記溶解性評価1と同様の評価を行なった。

【0104】本評価においては、洗剤粒子の溶解は、洗濯行程での水流や衣料との接触等によって経時に進行するため、溶解性評価1よりも洗濯時間が短い溶解性評価2、さらには溶解性評価3が過酷な試験である。

【0105】〈洗剤の分散性及び溶解性の評価結果〉表1の配合組成(組成ナンバー①~⑯)で調製した洗剤をベースにして粒度分布を変動させた表2~6(サンプルナンバー(1)~(75))の洗剤サンプルについての分散性および溶解性の評価結果を表7~24に示す。

【0106】表7~24には、参照としてサンプルの重量50%径および710μm、500μm、355μm、250μmのそれぞれの篩の目開きXの対数log Xに対して、log·log(100/Y)をプロットした時の最小2乗近似直線の傾きZを記載した。

【0107】

【表7】

組成ナンバー①

サンプルナンバー	比較														
Z	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.49	1.50	1.50	1.51	1.51	1.50	1.50	1.51	1.50
重量50%径(μm)	155	199	250	298	348	399	450	500	550	601	652	700	750	800	850
分散性評価1-1	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△	×	×	×
分散性評価1-2	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー①

サンプルナンバー	比較	比較	比較	実施	比較	比較	比較							
Z	1.81	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
重量50%径(μm)	151	200	250	299	350	399	450	500	549	600	649	700	749	800
分散性評価1-1	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	△	×
分散性評価1-2	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー①

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)
Z	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.11
重量50%径(μm)	150	200	250	299	349	400	450	500	552	599	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー①

[0 1 0 9]

【表9】

組成ナンバー①

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)
Z	2.69	2.70	2.69	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.71
重量50%径(μm)	150	200	251	300	349	397	450	500	549	598	650	700	748	801	850
分散性評価1-1	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
分散性評価1-2	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	×
分散性評価1-3	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△	×	×

[0 1 1 0]

【表10】

組成ナンバー②

翻成ナンバー②

[0 1 1 1]

【表11】

組成ナンバー②

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)
Z	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.11
重量50%径(μm)	150	200	250	299	349	400	450	500	552	599	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー②

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)	(58)	(59)	(60)
Z	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.41	2.40	2.40
重量50%径(μm)	150	200	250	300	350	400	448	500	548	600	649	701	750	800	850
分散性評価1-1	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
分散性評価1-3	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	×	×	×

【0112】

【表12】

組成ナンバー②

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)
Z	2.69	2.70	2.69	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.71
重量50%径(μm)	150	200	251	300	349	397	450	500	549	598	650	700	748	801	850
分散性評価1-1	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	△	×
分散性評価1-3	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△	×	×

【0113】

【表13】

組成ナンバー③

	比較														
サンプルナンバー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
Z	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.49	1.50	1.50	1.51	1.51	1.51	1.50	1.51	1.50
重量50%径(μm)	155	199	250	298	348	399	450	500	550	601	652	700	750	800	850
分散性評価1-1	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△	△	△	×	×
分散性評価1-2	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△	△	△	×	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	○	○	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー③

	比較	比較	比較	実施	比較	比較	比較								
サンプルナンバー	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
Z	1.81	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
重量50%径(μm)	151	200	250	299	350	399	450	500	549	600	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
分散性評価1-2	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	○	○	△	△	△	△	×	×	×	×	×	×

【0114】

組成ナンバー③

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)
Z	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.11
重量50%径(μm)	150	200	250	299	349	400	450	500	552	599	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー③

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)	(58)	(59)	(60)
Z	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.41	2.40	2.40
重量50%径(μm)	150	200	250	300	350	400	448	500	548	600	649	701	750	800	850
分散性評価1-1	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
分散性評価1-3	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0115】

【表15】

組成ナンバー③

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)
Z	2.69	2.70	2.69	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.71
重量50%径(μm)	150	200	251	300	349	397	450	500	549	598	650	700	748	801	850
分散性評価1-1	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
分散性評価1-3	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×

【0116】

【表16】

組成ナンバー④

	比較														
サンプルナンバー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
Z	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.49	1.50	1.50	1.51	1.51	1.50	1.50	1.51	1.50
重量50%径(μm)	155	199	250	298	348	399	450	500	550	601	652	700	750	800	850
分散性評価1-1	×	×	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×	×	×
分散性評価1-2	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×	×	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー④

	比較	比較	比較	実施	比較	比較									
サンプルナンバー	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
Z	1.81	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
重量50%径(μm)	151	200	250	299	350	399	450	500	549	600	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
分散性評価1-2	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	△	△	△	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー④

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)
Z	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.11
重量50%径(μm)	150	200	250	299	349	400	450	500	552	599	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー④

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(48)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)	(58)	(59)	(60)
Z	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.41	2.40	2.40
重量50%径(μm)	150	200	250	300	350	400	448	500	548	600	649	701	750	800	850
分散性評価1-1	△	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
分散性評価1-3	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

【0118】

【表18】

組成ナンバー④

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)
Z	2.69	2.70	2.69	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.71
重量50%径(μm)	150	200	251	300	349	397	450	500	549	598	650	700	748	801	850
分散性評価1-1	×	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×
分散性評価1-3	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×

【0119】

【表19】

組成ナンバー⑤

	比較														
サンプルナンバー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
Z	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.49	1.50	1.50	1.50	1.51	1.51	1.50	1.50	1.51
重量50%径(μm)	155	199	250	298	348	399	450	500	550	601	652	700	750	800	850
分散性評価1-1	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×
分散性評価1-2	×	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	×	×

組成ナンバー⑤

	比較	比較	比較	実施	比較	比較									
サンプルナンバー	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
Z	1.81	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
重量50%径(μm)	151	200	250	299	350	399	450	500	549	600	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
分散性評価1-2	×	×	×	×	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	×	×

【0120】

【

組成ナンバー⑤

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)
Z	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.11
重量50%径(μm)	150	200	250	299	349	400	450	500	552	599	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△	×	×	×	×	×

組成ナンバー⑤

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)	(58)	(59)	(60)
Z	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.41	2.40	2.40
重量50%径(μm)	150	200	250	300	350	400	448	500	548	600	649	701	750	800	850
分散性評価1-1	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-3	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0 1 2 1]

【表21】

組成ナンバー⑤

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(81)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)
Z	2.69	2.70	2.69	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.71
重量50%径(μm)	150	200	251	300	349	397	450	500	549	598	650	700	748	801	850
分散性評価1-1	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
分散性評価1-3	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×

[0 1 2 2]

【表22】

組成ナンバー⑥

	比較														
サンプルナンバー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
Z	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.49	1.50	1.50	1.51	1.51	1.50	1.50	1.51	1.50
重量50%径(μm)	155	199	250	298	348	399	450	500	550	601	652	700	750	800	850
分散性評価1-1	×	×	×	×	×	△	△	△	○	○	○	◎	◎	◎	◎
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△	△	×	×
分散性評価1-2	×	×	×	×	×	×	△	○	○	○	○	○	○	◎	◎
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△	△	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	○	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×	×

銀成ナンバー⑥

相成ノンバ	比較	比較	比較	実施	比較	比較	比較								
サンプルナンバー	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
Z	1.81	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
重量50%径(μm)	151	200	250	299	350	399	450	500	549	600	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	×	×	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
溶解性評価2-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△	×	×
分散性評価1-2	×	×	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	◎	◎
溶解性評価2-2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	×

[0 1 2 3]

[表23]

組成ナンバー⑥

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)
Z	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.11
重量50%径(μm)	150	200	250	299	349	400	450	500	552	599	649	700	749	800	850
分散性評価1-1	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	×	×	×	△	△	△	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×

組成ナンバー⑥

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(45)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)	(58)	(59)	(60)
Z	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.41	2.40	2.40
重量50%径(μm)	150	200	250	300	350	400	448	500	548	600	649	701	750	800	850
分散性評価1-1	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
分散性評価1-2	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
分散性評価1-3	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

【0124】

【表24】

組成ナンバー⑥

	比較	実施	比較												
サンプルナンバー	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)
Z	2.69	2.70	2.69	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.71
重量50%径(μm)	150	200	251	300	349	397	450	500	549	598	650	700	748	801	850
分散性評価1-1	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
分散性評価1-2	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
分散性評価1-3	×	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解性評価2-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×

【0125】表7～24に示された結果から明らかなように、洗剤の分散性（分散性評価）は、重量50%径を大きくするほど良好になり、同じ重量50%径であれば最小2乗近似直線の傾きZを大きくするほど良好になる傾向があることがわかる。

【0126】一方、洗剤の粒子溶解性（溶解性評価）は重量50%径を小さくするほど良好になり、同じ重量50%径であれば最小2乗近似直線の傾きZを大きくするほど良好になる傾向があることがわかる。

【0127】洗剤の分散性と粒子溶解性の両方に優れた本発明の実施例は、分散性評価1と溶解性評価1との結*

*果の組み合わせが、いずれも○評価であるか、または○と○との評価もしくは○と○との評価となっている。

【0128】本発明において、より好ましい実施例は、分散性評価2の溶解性評価2との結果が前記組み合わせであり、さらに好ましい実施例は、分散性評価3と溶解性評価3との結果が前記組み合わせである。

【0129】

【発明の効果】本発明の高密度粒状洗剤によれば、特に冷水を用いて洗濯した場合に生じるペーストの残留および粒子の残留を生じず、分散性および粒子の溶解性に優れるという効果が奏される。